

# Über die Stromdichtepotentialkurven passivierbarer Metalle, am Beispiel des Eisens dargestellt

Von

Wolf Johannes Müller

(Mit 8 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Februar 1927)

Das wichtigste Hilfsmittel zur Erkennung, Beschreibung und Deutung elektrolytischer Vorgänge ist die Aufnahme der Stromdichtepotentialkurve. (Künftig der Kürze halber Stromspannungskurve genannt.)<sup>1</sup> Speziell im Falle von Passivitätserscheinungen zeigt eine sprunghafte Veränderung in der Stromspannungskurve eine Änderung des Vorganges an der zu untersuchenden Anode an.

Die Aufnahme einer solchen anodischen Stromspannungskurve geschah bisher so, daß eine Zelle aus einer möglichst konstanten Kathode (großen Kathode) und einer Anode von verhältnismäßig kleiner Oberfläche steigende Spannungen angelegt wurden, wobei mittels Amperemeter die Stromstärke, das Anodenpotential zum Beispiel mittels einer Haber-Luggin-Kapillare gegen eine Normalelektrode, gemessen wurde.

Bei der Ausführung kann man zwei Arten des Vorgehens unterscheiden. Entweder wurde so verfahren, daß steigende Potentiale in der Art angelegt wurden, daß die Stromstärke von Schritt zu Schritt stärker wurde. Man erhielt auf diese Art Spannungskurven, welche für Eisen schematisch gezeichnet etwa den Verlauf der Fig. 1 zeigen. In dieser Weise sind z. B. die Stromspannungskurven von W. J. Müller<sup>2</sup>, Smits und Aten<sup>3</sup> und noch in neuester Zeit von Grube und Heidinger<sup>4</sup> aufgenommen.

Die zweite Art, wie sie z. B. von Fredenhagen<sup>5</sup> und Rothmund<sup>6</sup> u. a. angewandt wurde, verfährt so, daß das an die Zelle angelegte Potential schrittweise gesteigert wurde und die nach kurzem Warten (etwa einer Minute) sich einstellende Stromstärke und das dazu gehörige Anodenpotential  $\epsilon_h$  notiert wurde.

---

<sup>1</sup> Förster, Elektrochemie, 1922, p. 294 ff.

<sup>2</sup> W. J. Müller, Zeitschr. f. Elektrochemie, Bd. 11, p. 755 (1905).

<sup>3</sup> Smits u. Aten, Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 90, p. 726 (1915).

<sup>4</sup> Grube u. Heidinger, Zeitschr. f. Elektrochemie, Bd. 32, p. 70 ff. (1926).

<sup>5</sup> Fredenhagen, Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 43, p. 32 (1903).

<sup>6</sup> Rothmund, Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 110, p. 384 (1924).

Schematisch gezeichnet erhält man für den gleichen Fall wie Fig. 1 etwa das Bild der Fig. 2. Man sieht ohne weiteres, daß die zweite Methode eine größere Fülle an Details gibt. Man erkennt darin, daß die Passivierung zunächst zu einem Absinken der Stromstärke bis zur Größenordnung eines Reststromes führt, das heißt, daß die Elektrode unangreifbar geworden ist und daß bei weiterer Steigerung des Potentials die Sauerstoffentwicklung oder bei anderen Metallen ein höherwertiges Inlösunggehen eintritt.

Alle Beobachter derartiger Kurven beschreiben die Unsicherheit in der Aufnahme, über welche z. B. Fredenhagen<sup>1</sup> folgendermaßen geschrieben hat:

»Den zeitlichen Verlauf der Messungen habe ich angegeben, da die Gestalt der Kurven sich als ziemlich abhängig erwies von der Geschwindigkeit, mit der

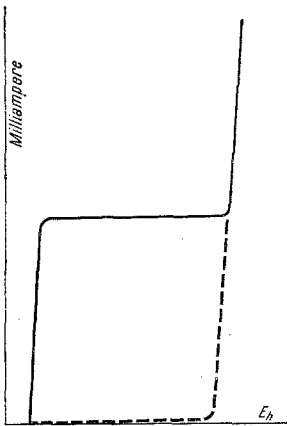


Fig. 1.

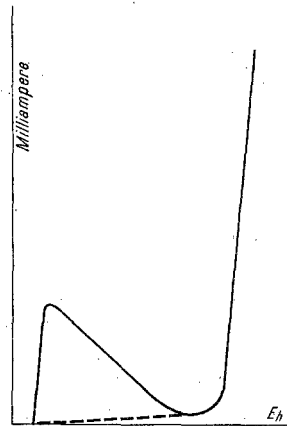


Fig. 2.

die Polarisationsspannung verändert wurde, und noch mehr davon, wann die Ablesung des Amperemeters ausgeführt wurde. Sofort nach Erhöhung der Polarisationsspannung schnellte die Stromstärke um mehr oder weniger empor. Sie geht aber in der Regel in wenigen Sekunden wieder etwas zurück, um bei einem etwas geringeren Werte nahe konstant zu werden. Es entspricht dies schnelle Ansteigen und Wiederabfallen dem sogenannten Ladungsstrom unangreifbarer Elektroden. Die erste Ablesung wurde daher erst einige Sekunden nach Änderung der Polarisationsspannung gemacht. Unter Umständen erfolgt nach dem ersten schnellen Abfallen der Stromstärke ein allmähliches weiteres Sinken. Alsdann wurde nach einigen Minuten eine neue Ablesung gemacht. Wenn diese nicht angegeben, blieb die Stromstärke konstant auf dem ersten Werte. In der Zeichnung sind nur die Werte der Stromstärke eingetragen, die wenige Sekunden nach der Erhöhung der Polarisationsspannung abgelesen wurden. Die Tabelle zeigt, daß die Werte mit der Zeit ziemlichen Änderungen unterworfen sind. Die Ursache dieser Änderung ist auf eine sich mit der Zeit sich verstärkende Polarisierung der Eisenspitze zurückzuführen, da die große Platinelektrode bei kathodischer Polarisierung in Säurelösungen als ziemlich

<sup>1</sup> Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 43, p. 8, 1903.

unpolarisierbar angesehen werden kann. Die Potentiale der Eisenspitze wurden gegen die Normalelektrode nach der Kompensationsmethode bestimmt. Die Messungen erfordern immerhin einige Zeit, so daß die ihnen beigefügten Zeitangaben nur als grobe Annäherung aufzufassen sind. Dies gilt besonders für die Teile der Kurve in denen das Potential der Eisenelektrode sehr verändert ist.«

Über die zeitlichen Unsicherheiten bei Untersuchungen des Nickels schreibt Rothmund und Eisenkolb<sup>1</sup>:

»Die Genauigkeit, mit der sich das Passivierungspotential so bestimmen läßt, ist wegen der unvollständigen Reproduzierbarkeit der Erscheinung nicht sehr groß, doch werden die Fehler in den meisten Fällen nicht mehr als  $\pm 0.02$  Volt betragen. Außerdem spielt die Zeit des Stromschlusses und die Vorgeschichte eine Rolle, wie schon von vielen früheren Beobachtern erwähnt worden ist. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, muß man daher auch in bezug auf die Zeit immer unter gleichen Bedingungen arbeiten. Es wurde stets eine Minute nach Stromschluß eine Ablesung gemacht.«

In meiner Arbeit über die Passivität der Metalle, speziell des Eisens,<sup>2</sup> habe ich gezeigt, daß die Passivierung einer Eisenanode ein ausgesprochenes Zeitphänomen ist und daß man bei sinn-gemäßer Berücksichtigung der Zeiterscheinungen zu sehr gut reproduzierbaren Zahlen über den Zusammenhang von Stromdichte und Elektrodenpotential kommt.

Die prinzipiell neue Erkenntnis, welche zu dieser Feststellung führte, war die, daß die Zeit, welche bei einer bestimmten Stromdichte zur Passivierung einer Eisenanode notwendig war, außerordentlich stark von den Konvektionserscheinungen an der Anode abhängt. Die bisher fast ausschließlich benutzte hängende Elektrode stellt daher für die Erzielung reproduzierbarer Resultate so ungefähr die denkbar ungünstigste Anordnung dar, weil hier die spezifisch schwere, an der Anode sich bildende Salzlösung in unkontrollierbarer Weise abrollt. Sakur<sup>3</sup> hat diese Unregelmäßigkeiten dadurch zu vermeiden gesucht, daß er vor der Elektrode einen stark wirkenden Rührer angebracht hat und so die Diffusionsschicht vor der Elektrode auf ein Minimum reduzierte. Er erreichte dadurch ein wesentliches Ansteigen der zur Passivierung notwendigen Stromdichte.

In meiner Arbeit bin ich, um reproduzierbare Zahlen zu erhalten, zu dem entgegengesetzten Extrem der Versuchsbedingungen gegangen und habe die zu untersuchende Elektrode gegen Konvektionen nach Möglichkeit geschützt. Diese Anordnung der geschützten Elektrode, welche hier noch einmal beschrieben sei, erwies sich zur Erlangung reproduzierbarer Resultate als außerordentlich günstig.

<sup>1</sup> Rothmund und Eisenkolb, Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 110, p. 387 (1924).

<sup>2</sup> W. J. Müller, Zeitschr. f. Elektrochemie, Bd. 30, p. 401 ff. (1924).

<sup>3</sup> Sakur und Alvarez, Zeitschr. f. Elektrochemie, Bd. 14, p. 607 (1908).

Aus dem Metall wurden Zylinder, deren Stirnfläche die gewünschte Größe hatten, gedreht, in das eine Ende des Zylinders ein Kupferdraht zur Stromzuführung eingelötet und der Zylinder dann mit der breiten Stirnfläche nach oben mit Siegellack in den inneren Teil eines Glasschliffes so eingesetzt, daß diese Stirnfläche mit dem oberen Ende des Schliffes abschnitt. Über dem eingeschliffenen Konus des anderen Teiles des Schliffes befand sich ein etwa 1 cm langes zylindrisches Glasrohr, das natürlich jeden Abfluß

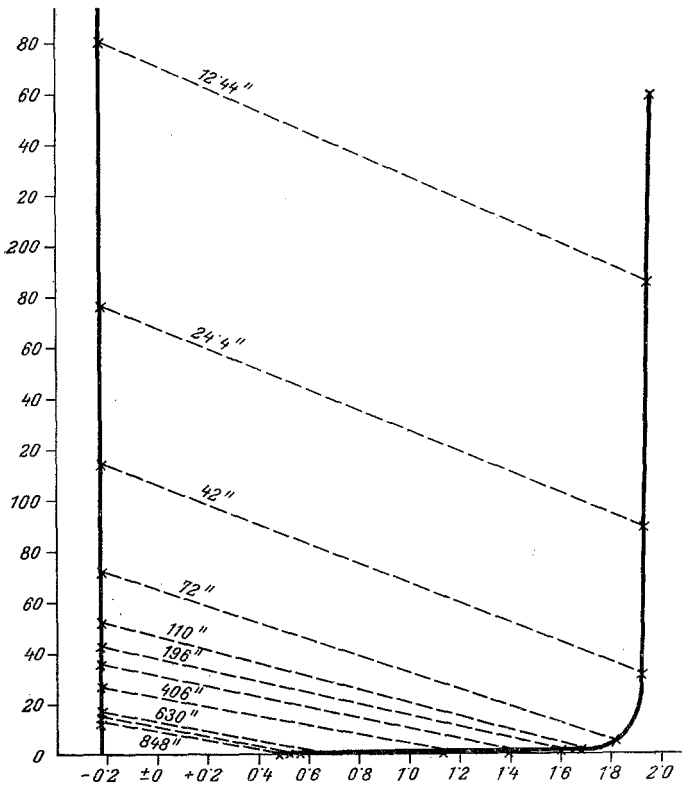


Fig. 3.

von der Elektrode verhinderte und auch eine eventuell, durch Erwärmung und Abkühlung entstehende Flüssigkeitsbewegung stark dämpfte. Dieser obere Teil des Schliffes, den wir im folgenden kurz das Hütchen nennen, konnte durch einen angeschmolzenen Glasstab abgenommen und aufgesetzt werden. Bei Messung der Spannung hatte die auf der Elektrode frei aufstehende Kapillare in diesem Hütchen ihren natürlichen Halt. Hierdurch wurde erreicht, daß die über der Anode befindliche Flüssigkeitsschicht sich unberührt von Konvektionserscheinungen ausbilden kann.

Bei der Untersuchung des Eisens in *n*-Schwefelsäure wurden hierbei folgende Beobachtungen gemacht: Bei niedrig angelegten Potentialen und deshalb niedriger Stromstärke geht die Anode so in Lösung, daß nach einem anfänglichen Potentialstoß auch bei Erstreckung des Versuches auf eine halbe Stunde und darüber die Polarisation praktisch konstant bleibt und nur um einige Hundertstel Volt mit der Zeit ansteigt. Ist eine gewisse Stromdichte überschritten, so zeigt die Elektrode anfangs ebenfalls nur das

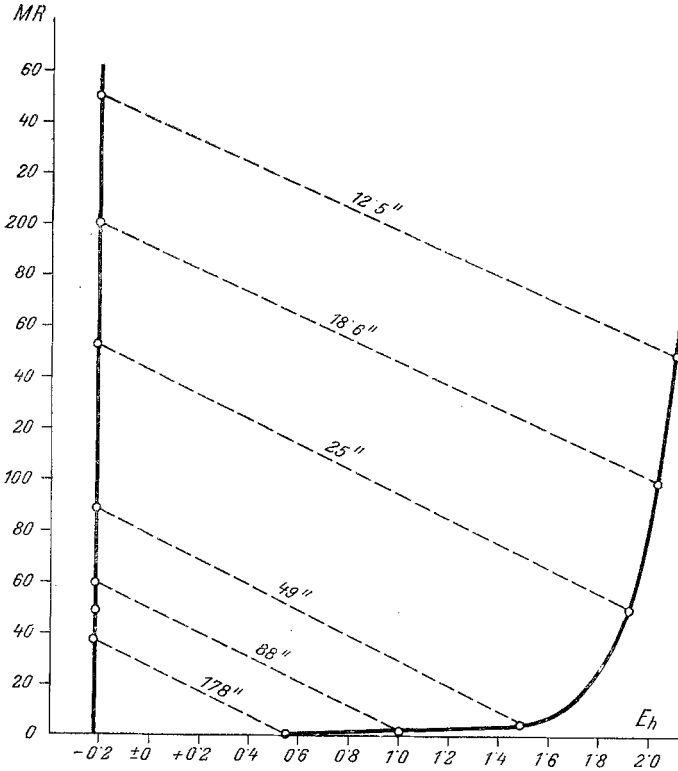


Fig. 4.

geringe Ansteigen der Polarisation, nach einer bestimmten Zeit, welche von der Beschaffenheit der Elektrode und der Stromdichte und dem Elektrolyten abhängt, tritt ein schnelles Ansteigen der Polarisation unter gleichzeitigem Absinken der Stromstärke ein. Erhöht man in einem weiteren Versuch die Stromdichte, so findet man dasselbe Verhalten, nur ist die Zeit, welche vom Einschalten des Stromes bis zum Sinken der Stromstärke und dem damit verbundenen Potentialstieg eine kürzere. So beträgt bei einer Stromdichte von zirka 15 Milliampere pro  $cm^2$  die Zeit bis zum

Abfallen nach der a. a. O., p. 412, mitgeteilten Tabelle 848 Sekunden, während bei einer Stromstärke von 1050 Milliampere der Vorgang nur 2·2 Sekunden dauert. Man beobachtet also für jedes angelegte Potential zwei verschiedene Einstellungen, von welchen die eine dem aktiven, die andere dem passiven Zustand des Metalles entspricht. Es genügt also zur vollständigen Darstellung des Verhaltens eines passivierbaren Metalles nicht, den Zusammenhang zwischen Stromdichte und Elektroden-

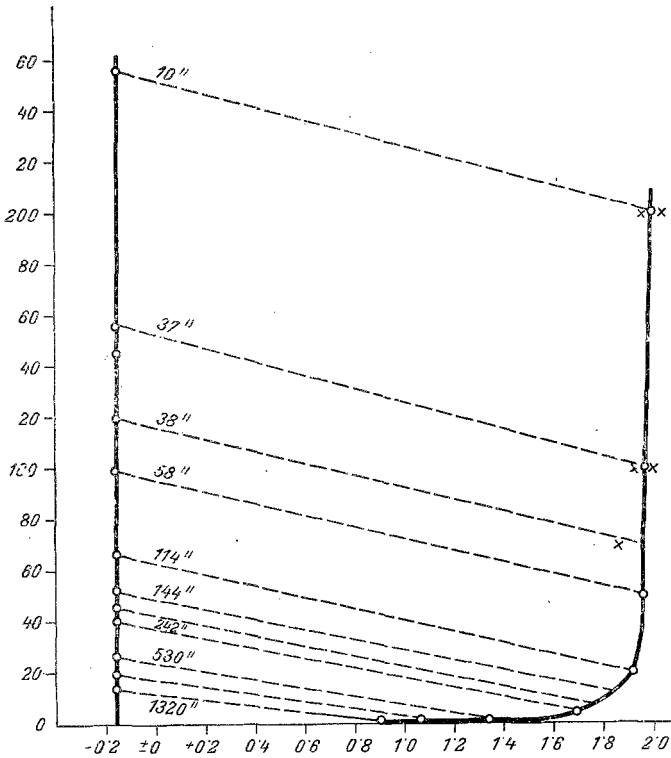


Fig. 5.

potential durch die ohne Berücksichtigung der Zeit erhaltenen Werte darzustellen. Man muß vielmehr die verschieden zeitlich getrennten Einstellungen einzeichnen. Man kann zu diesem Zwecke so verfahren, daß man zunächst den nach etwa einer Sekunde sich einstellenden Wert mit dem zugehörigen Potential als Punkt einzeichnet und den zugehörigen Punkt nach erfolgtem Abfallen ebenfalls einzeichnet und diese beiden Punkte, um die Zusammengehörigkeit anzudeuten, mit einer gestrichelten Linie verbindet. Statt der gleich nach dem Einschalten sich einstellenden Strom-

Tabelle 1.

Strom- stärke passiv	$E_h$ passiv	$E_h$ aktiv	$\Sigma it$	$t$	Strom- stärke
					aktiv = $\frac{it}{t}$
0.0	+ 0.530	- 0.245	12.886	848.0	15.15
—	+ 0.575	- 0.220	12.354	752.0	16.4
0.0	+ 0.585	- 0.210	11.754	630.0	18.7
0.5	+ 1.20	- 0.220	9.968	406.0	24.5
0.5	+ 1.45	- 0.220	10.070	278.0	36.3
0.5	+ 1.62	- 0.210	8.599	196.0	43.7
1.0	+ 1.65	- 0.200	7.146	152.0	46.8
1.5	+ 1.74	- 0.190	6.134	110.0	55.7
8.5	+ 1.90	- 0.175	5.228	72.0	72.6
34.0	+ 1.88	- 0.210	4.868	42.0	116.0
65.0	+ 1.99	- 0.232	4.300	28.8	151.5
90.0	+ 1.97	- 0.225	4.340	24.4	178.0
90.0	—	—	4.396	26.8	164.0
140.0	—	- 0.227	4.207	17.8	236.5
190.0	+ 1.95	- 0.227	3.588	12.4	289.0

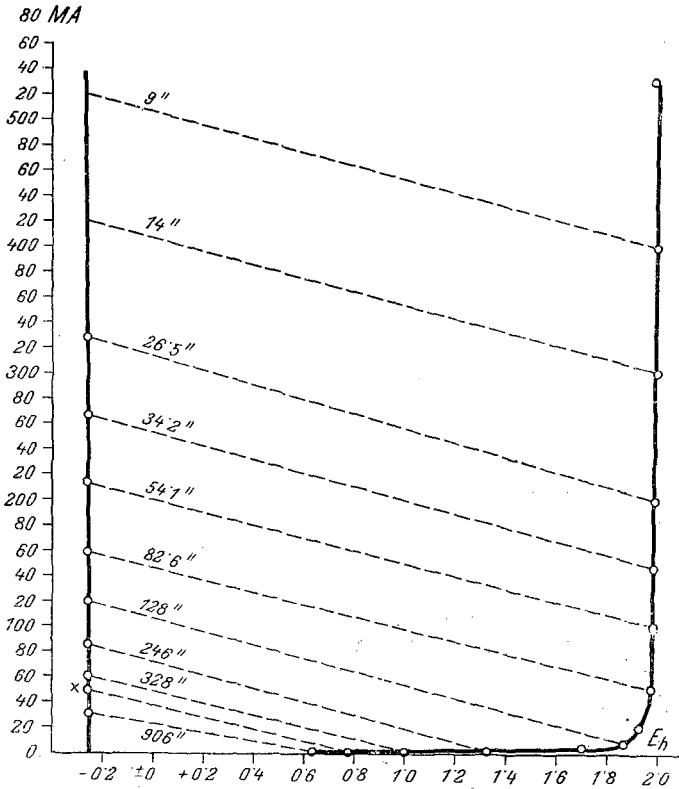


Fig. 6.

stärke kann man vorteilhaft den mittleren Wert der Stromstärke während des langsamen Abfallens (vgl. Müller a. a. O.) mit dem dazugehörigen mittleren Potential einzeichnen. Die Tabelle 1 enthält die entsprechenden Werte, welche Tabelle 4 a. a. O. entsprechen und Fig. 3 die entsprechende graphische Darstellung. Hierbei habe ich mich dem allgemeinen Gebrauch, das Potential als Abszisse, die Stromdichte als Ordinate zu bezeichnen, angeschlossen, obwohl man eigentlich die Stromdichte als unabhängige Variable als Ab-

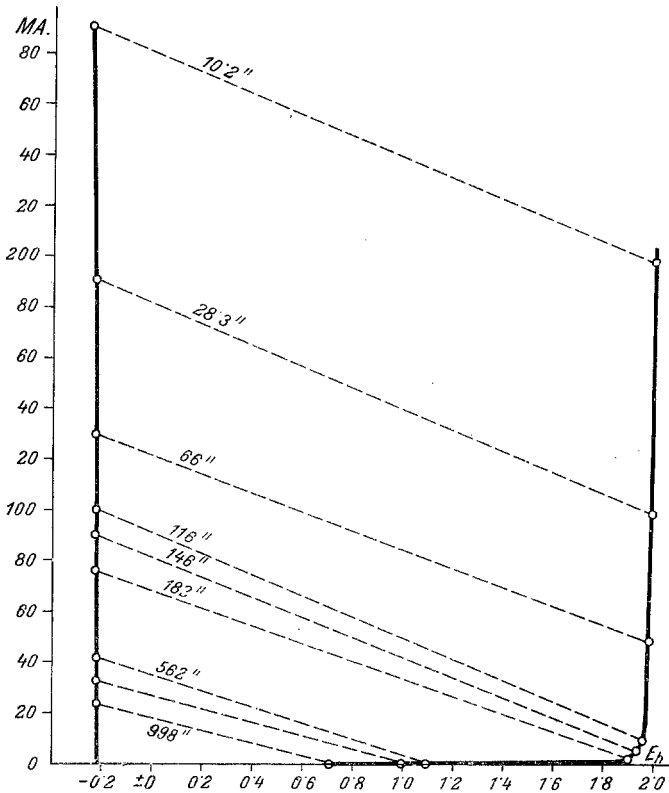


Fig. 7.

zisse zeichnen sollte. Hierbei war maßgebend, daß in den gebräuchlichen Lehrbüchern die Stromdichtespannungskurven so gezeichnet sind und daß es so, wie Geheimrat Förster mir gegenüber privat betonte, typographisch einfacher ist, die der immer verhältnismäßig kleineren Potentialänderung gegenüber sehr große Stromdichteänderung senkrecht nach oben aufzuzeichnen.

Die so erhaltenen Kurvenbilder, auf welchen die zu einem Potential gehörigen Punkte durch gestrichelte Linien miteinander verbunden sind, geben ein wesentlich umfassenderes Bild des Ver-



haltens bei der Passivierung als die nach den früheren Verfahren aufgenommenen Stromspannungskurven. Zur Orientierung über die Zeitverhältnisse kann man, wie auf den beigegebenen Kurven gesehen ist, die Passivierungszeit in Sekunden anschreiben und gewinnt so mit einem Schlag ein vollkommenes Bild über die Passivierung. Die Kurven 4 bis 7, welche den Tabellen 5 bis 8 a. a. O. entsprechen, ergeben einen Überblick, wie sich die Passivierung des Eisens gestaltet.

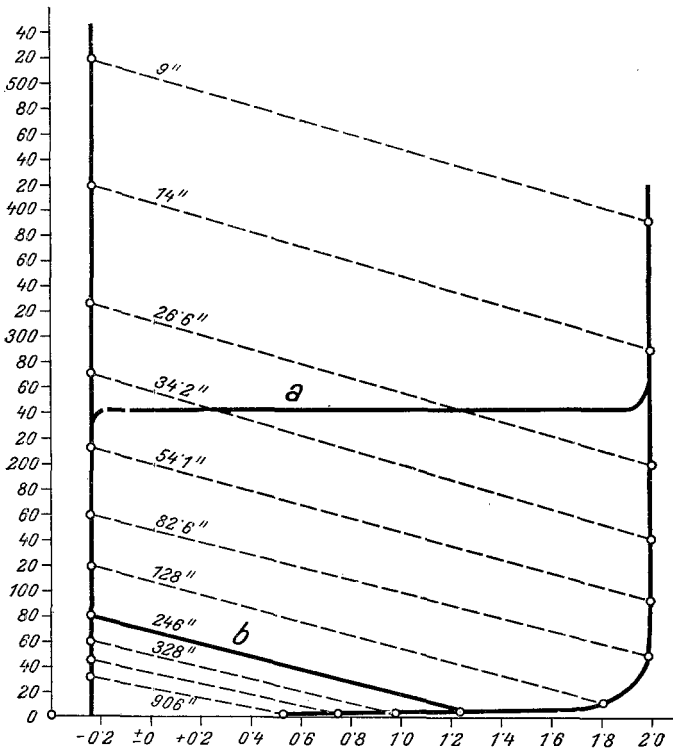


Fig. 8.

Man sieht zunächst, daß das Eisen bis zu sehr hohen Stromdichten zunächst aktiv (zweiwertig) in Lösung geht. Nach einer gewissen Zeit, die weitgehend von den Versuchsverhältnissen abhängt, welche sich aber geschützten Elektroden gut reproduzierbar einstellt, tritt Abfall der Stromstärke (Passivierung) ein. Daß das Eisen schon bei dem niedrigsten Potential  $\epsilon_h + 0.6$  passiv ist, geht, wie a. a. O. ausführlich besprochen wurde, daraus hervor, daß bei geschlossenstehender Zelle das Potential erhalten bleibt und erst durch einen aktivierenden Einfluß, z. B. Berühren mit

einen Zinkdraht oder nach längerem oder kürzerem Öffnen der Zelle von selbst, auf das aktive Potential zurückgeht, wobei sich dann bei neuerlicher Schließung die Passivierung in demselben Zeitverhältnisse vollzieht. Aus der Tatsache, daß von einem Potential  $\approx \frac{1}{n}$  zirka 0·6 bis zirka 1·9 nur ein Reststrom durch die Zellen durchgelassen wird, und sich dann erst die Sauerstoffentwicklung einstellt, geht hervor, daß sich das Eisen im passiven Zustand als eine unangreifbare Elektrode verhält.

Das Verhältnis dieser Art der Stromspannungskurve zu dem nach dem früheren Verfahren aufgenommenen zeigt Fig. 8, wo in *a* und *b* Kurven nach den früheren Methoden der Aufnahme eingezeichnet sind. Man sieht daraus, daß die nach früherer Art aufgenommenen Kurven mehr oder weniger Zufallsprodukte sind, welche nicht geeignet sind, das Verhalten der Elektrode beim Passivierungsvorgang zu beschreiben und infolgedessen auch als Grundlage theoretischer Diskussionen keine Berechtigung mehr haben.

### Zusammenfassung.

Es wurde an Hand des Zahlenmaterials meiner Arbeit »Über die Passivierung speziell des Eisens« a. a. O. gezeigt, daß man unter Berücksichtigung der Zeiterscheinungen Stromspannungskurven für die Passivierung des Eisens erhält, welche aus zwei Ästen bestehen. Von diesen entspricht der eine dem Verhalten des aktiven, der andere dem Verhalten des passiven Metalles. Die früheren, ohne Berücksichtigung der Zeitverhältnisse von verschiedenen Forschern aufgestellten Kurven entsprechen mehr oder weniger Zufallswerten, geben das Verhalten eines Metalles, das aktiv und passiv auftreten kann, nicht vollständig wieder und sind als Grundlage theoretischer Diskussionen unzureichend.

Wien, Institut für chemische Technologie  
anorganischer Stoffe.